

KOREAN INTELLECTUAL PROPERTY OFFICE

KOREAN PATENT ABSTRACTS

(11)Publication number: 1020040079794  
(43)Date of publication of application: 16.09.2004  
A

---

(21)Application number:	1020030014839	(71)Applicant:	SAMSUNG ELECTRONICS CO., LTD.
(22)Date of filing:	10.03.2003	(72)Inventor:	CHO, HAN SOL HAN, UK HWANG, JIN TAEK PARK, YONG YEONG RA, BYEONG JU
(51)Int. Cl	G02B 6 /00		

---

(54) METHOD FOR FABRICATING PREFORM FOR PLASTIC OPTICAL FIBER USING ADDITIVE IN-DIFFUSION, IN WHICH CLAD AND CORE ARE MANUFACTURED AT ONCE

(57) Abstract:

PURPOSE: A method for fabricating a preform for plastic optical fiber using additive in-diffusion is provided, which has a continuous refractive index distribution along a radius direction.

CONSTITUTION: According to the method for fabricating a preform for plastic optical fiber using additive in-diffusion, a virgin preform having a hollow in a cylindrical reactor is fabricated. The cylindrical reactor is dipped into a diffusion medium mixed with an additive having a different refractive index from the virgin preform. The additive is in-diffused by swelling the virgin preform with a diffusion medium from a hollow surface of the preform. And the diffusion medium is removed without any bubble formation or damage on the preform.

**Legal Status**

Date of request for an examination (00000000)

Notification date of refusal decision (00000000)

Final disposal of an application (application)

Date of final disposal of an application (00000000)

Patent registration number ( )

Date of registration (00000000)

Number of opposition against the grant of a patent ( )

Date of opposition against the grant of a patent (00000000)

Number of trial against decision to refuse ( )

Date of requesting trial against decision to refuse ( )

(19)대한민국특허청(KR)  
(12) 공개특허공보(A)

(51) . Int. Cl.<sup>7</sup>  
G02B 6/00

(11) 공개번호 10-2004-0079794  
(43) 공개일자 2004년09월16일

(21) 출원번호 10-2003-0014839  
(22) 출원일자 2003년03월10일

(71) 출원인 삼성전자주식회사  
경기도 수원시 영통구 매탄동 416

(72) 발명자 조한솔  
대전광역시유성구전민동세종아파트109동1008호  
라병주  
경기도수원시팔달구영통동황골마을아파트140동802호  
박용영  
대전광역시유성구전민동세종아파트109동203호  
황진택  
대전광역시유성구전민동462-5세종아파트109-1106  
한옥  
대전광역시유성구전민동세종아파트111-602

(74) 대리인 김학제  
문혜정

심사청구 : 없음

(54) 첨가제 진입 확산을 이용한 플라스틱 광섬유용 모재의제조방법

요약

본 발명은 첨가제 진입 확산을 이용한 플라스틱 광섬유용 모재의 제조방법에 관한 것으로, 보다 상세하게는 (a) 원통형 반응기 내부에 중공이 형성된 처너 모재를 제조하는 단계; (b) 처너 모재가 형성된 원통형 반응기를 처너 모재와 다른 굴절률을 가지는 첨가제를 혼합한 확산 매질 속에 담그는 단계; (c) 모재의 중공 표면으로부터 확산 매질로 처너 모재를 팽윤 또는 용해시켜 첨가제를 모재 외각방향으로 진입 확산시키는 단계; 및 (d) 모재에 버블형성이나 손상이 없도록 확산 매질을 제거하는 단계로 이루어지는 플라스틱 광섬유용 모재의 제조 방법에 관한 것이며, 본 발명에 의해 진입확산의 개념을 플라스틱 광섬유의 제조에 적용하는 것에 의해, 클래드와 코어를 한꺼번에 제조할 수 있고, 굴절률 분포의 조절이 용이한 새로운 개념의 GI(Graded-Index) 플라스틱 광섬유용 모재를 제조할 수 있다.

대표도

도 4

색인어

플라스틱 광섬유, 처너 모재, 모재, 굴절률, 초임계 유체, 이산화탄소, 중공, 확산, 진입(ingress)

## 명세서

### 도면의 간단한 설명

도 1은 본 발명에서 사용되는 원통형 반응기의 일예를 나타내는 도면,  
 도 2는 이산화탄소 초임계 유체의 페이스 다이어그램(phase diagram),  
 도 3a는 Fickian diffusion에 의해 제조된 모재의 첨가제의 농도 분포 그래프,  
 도 3b는 Case II diffusion에 의해 제조된 모재의 첨가제의 농도 분포 그래프, 및  
 도 4는 본 발명에 따라 플라스틱 광섬유용 모재를 제조하기 위해 사용되는 장치의 일예를 나타내는 도면이다.

### 발명의 상세한 설명

#### 발명의 목적

발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

본 발명은 첨가제 진입 확산을 이용한 플라스틱 광섬유용 모재의 제조방법에 관한 것으로서, 보다 상세하게는 처너 모재의 중공에서의 첨가제의 진입확산이라는 새로운 개념을 이용한 플라스틱 광섬유용 모재의 제조방법에 관한 것이다.

통신용 광섬유는 광 신호의 전달 양식에 따라 단일모드(single-mode) 섬유 및 다중모드(multi-mode) 섬유로 구분된다. 현재 사용되는 장거리 고속 통신용 광섬유의 대부분은 석영유리를 기본 물질로 한 스텝 인덱스 단일모드(step-index single-mode) 광섬유이며, 상기 유리 광섬유는 그 직경이 5~10 $\mu$ m에 불과한 미세 굵기를 갖는다. 따라서, 이러한 유리 광섬유는 정렬(alignment) 및 연결

(connection)이 매우 곤란하여 이로 인한 비용 손실이 크다. 반면, 단일모드 광섬유보다 직경이 큰 다중모드 유리 광섬유의 경우, LAN(local area network)과 같은 단거리 통신용으로 사용될 수 있으나, 연결 등에 소요되는 비용이 높고 깨지기 쉬운 단점 등으로 인하여 널리 사용되기에는 어려움이 많았다. 따라서, 트위스티드 페어(twisted pair) 또는 동축 케이블(coaxial cable)과 같은 금속선(cable)이 LAN과 같이 200m내의 단거리 통신에 주로 사용되었다. 그러나, 금속선은 정보 전달속도(또는 전송대역폭(bandwidth))가 최대 약 150Mbps 정도에 그치므로 2000년대의 ATM(Asynchronous Transfer Mode) 기준인 625Mbps에 도달할 수 없기 때문에 미래의 전달속도 기준을 만족시킬 수 없었다. 상기 이유로 일본과 미국 등에서 지난 10여년에 걸쳐 LAN과 같은 단거리 통신에 사용할 수 있는 고분자 소재의 광섬유 개발에 많은 노력 및 투자가 있어 왔다. 고분자 광섬유(POF)는 고분자 물질의 유연성 때문에 그 직경이 유리 광섬유보다 100배 이상 큰 0.5~1.0mm 정도에 이를 수 있기 때문에 정렬 또는 연결이 용이하고, 압출성형으로 제조되는 고분자 소재 연결부품

(connectors)을 사용할 수 있어서 커다란 비용절감을 예상할 수 있다.

한편, POF는 반경방향의 굴절률 변화가 계단형인 스텝 인덱스(step-index, SI) 구조, 또는 굴절률이 반경방향으로 점차적으로 변하는 그레디드 인덱스

(graded-index, GI) 구조를 가질 수 있으나, SI 플라스틱 광섬유는 모달 분산

(modal dispersion)이 크기 때문에 신호의 전달속도(또는 전송대역폭)가 금속선

(cable)보다 빠를 수 없는 반면, GI POF는 모달 분산(modal dispersion)이 작기 때문에 높은 대역폭을 가질 수 있다. 따라서 GI POF는 굵은 직경에서 비롯되는 비용절감의 효과와 작은 모달 분산으로 인한 높은 정보전달속도로 인해 단거리 고속 통신용 매질로서 적합하다고 알려져 있다.

종래 GI POF의 제조공정으로서는 일본 게이오 대학교의 고이케 교수의 계면 젤 중합(interfacial gel polymerization) 방법이 1988년 처음으로 발표되었고(Koike, Y. et al., Applied Optics, vol. 27, 486(1988)) 그 후에 도판트를 사용한 많은 공정들이 발표되었으나, 대부분의 공정은 크게 다음과 같은 두 종류의 공정으로 대별될 수 있다.

첫째, 고분자와 분자량이 비교적 작고 굴절률이 높은 첨가제, 즉 도판트를 사용하여 반경방향으로 굴절률이 변하는 예비 성형품 즉, 모재(preform)를 만든 후 상기 모재를 가열, 연신하여 GI POF를 제조하는 배치공정(batch process)이 있다.

둘째, 압출공정으로 고분자 섬유를 제조한 후에 그 섬유에 첨가되어 있던 저 분자량의 도판트를 반경방향으로 추출하거나, 역으로 저분자량의 물질을 반경방향으로 투입시켜 GI POF를 제조하는 공정을 들 수 있다.

첫째 공정은 고이케 교수에 의하여 개발된 방법으로 2.5 Gbps의 전달속도를 갖는 GI POF를 제조하는데 성공하였으며, 둘째 공정도 비교적 높은 전송대역폭을 갖는 POF 제조에 성공한 것으로 알려져 있다. 전술된 방법들은 대부분 중력에 의해 굴절률 구배가 무너지지 않도록 눕히거나 세운 상태로 회전을 시키면서 공정을 진행한다는 점은 잘 알려진 주지의 사실을 이용하였다.

네덜란드의 Van Duijnhoven과 Bastiaansen에 의하여 개발되어 미국특허 제6,166,107호에 등록된 방법은 회전을 이용하여 20,000 rpm 정도의 아주 강력한 회전을 이용한 것이다. 이 방법은 여타의 종래기술들과 차별화하여 아주 강력한 원심력장하에서 서로 다른 밀도가 높고 굴절률이 낮은 모노머와 밀도가 낮고 굴절률이 높은 모노머의 혼합액이나 모노머에 굴절률이 낮은 고분자를 용해시킨 혼합물을 중합하면, 밀도 구배에 따라서 농도 구배가 생기게 되고 이에 따라서 굴절률 구배가 생기게 되는 초고속 원심분리의 원리를 이용하였다. 그러나 상기의 방법은 밀도가 큰 모노머가 밀도가 작은 모노머보다 굴절률이 작아야 하므로 사용 모노머의 선택에 제약이 있게 된다. 또한 상기 발명은 고분자 반응에서 항상 발생하는 부피수축의 문제에 대하여는 전혀 언급하지 않았다. 즉, 모노머가 중합되어 고분자가 될 때 부피 수축(volume shrinkage)이 일어나게 되어 원심력에 의하여 만들어지는 플라스틱 광섬유용 모재는 가운데 부분에 빈 판 모양의 중공이 형성되게 된다. 이러한 중공을 채워주기 위해서는 추가의 모노머 투입과정이 필요하기 때문에 실질적으로는 여타의 다른 회전을 이용한 모재 제조 방법들에 비해 제조시간에 있어서 진보가 있다 말하기 어렵다. 또한, 부피 수축이 발생한 모재의 중공을 채우면서 모재를 만들고 이를 이용하여 섬유를 제조하는 경우, 굴절률 분포에 있어서 불연속면이 나타나게 되고, 이는 급격한 전송량 및 광량의 감소를 초래하므로 실제 이용하기에는 제약이 있다.

한편, 본 발명자는 상기와 같은 부피수축의 문제점을 해결할 수 있는 GI 플라스틱 광섬유용 모재의 제조방법으로 중공방지형 반응기를 이용한 모재 제조방법

을 고안, 출원한 바 있다.(한국특허출원 제2001-78965호 및 미국 특허출원

10/197,215호) 상기 방법에서는 모재의 중심부에 중공의 형성을 방지하면서 모노머의 유입을 도와주는 중공 방지구조를 구비한 특이한 구조의 반응기를 이용하여 플라스틱 광섬유를 제조하는 방법이다.

또한, 반경방향으로 굴절률이 변하는 모재의 제조방법으로 미국의 Tripathy et al. 에 의해 개발된 방법이 있다 (미국특허 제5,935,491호). 이 방법은 고분자 재질 및 이와는 굴절률이 다른 첨가제가 들어있는 원통형 모재를 만들고, 고분자 재질에는 비용매(non-solvent)이면서 첨가제에는 상용성이 있는 매질에 담구어 용해성이 있는 첨가제만 추출 확산(out-diffusion) 시킴으로서 반경방향으로 굴절률이 변하는 모재를 제조하는데, 특히, 초임계 유체(Supercritical Fluid, 이하 SCF)를 확산 매질로 사용하여 제조 시간을 단축하였다. 하지만 이 방법은 확산 매질로 고분자 재질에 용매인 물질은 사용할 수가 없고, 비용매를 사용하게 되더라도 모재를 팽윤(swelling) 시키기 때문에 모재 제조 후 모재의 모양이 변하게 되며, 모재 최외각부(edge)의 굴절률이 가파르게 낮아지게 되므로 (미국 특허 제5,935,491 FIG.3B 참조) 광섬유로 제작하기 위해서는 모재를 제조한 후 플래트를 제조하는 추가의 과정을 거쳐야만 하는 단점이 있다.

발명이 이루고자 하는 기술적 과제

본 발명은 상기와 같은 종래 기술의 문제점을 해결하기 위한 것으로, 중심에 중공이 형성된 처너 모재에서 진입확산의 개념을 이용하여 반경 방향으로 연속된 굴절률 분포를 가지는 플라스틱 광섬유의 새로운 제조방법을 제공하는 것을 목적으로 한다.

즉, 본 발명의 하나의 측면은 (a) 원통형 반응기 내부에 중공이 형성된 처너 모재를 제조하는 단계; (b) 처너 모재가 형성된 원통형 반응기를 처너 모재와 다른 굴절률을 가지는 첨가제를 혼합한 확산 매질 속에 담그는 단계; (c) 모재의 중공 표면으로부터 확산 매질로 처너 모재를 팽윤 또는 용해시켜 첨가제를 모재 외각방향으로 진입 확산시키는 단계; 및 (d) 모재에 버블형성이나 손상이 없도록 확산 매질을 제거하는 단계로 이루어지는 플라스틱 광섬유용 모재의 제조



방법에 관한 것이다.

본 발명의 다른 측면은 상기 방법에 의해 제조된 플라스틱 광섬유용 모재에 관한 것이다.

본 발명의 또 다른 측면은 (a) 원통형 반응기가 장착되는 챔버; (b) 확산 매질과 첨가제를 혼합하여 챔버 내로 투입할 수 있는 투입장치; (c) 챔버 내의 압력 및 온도를 조절하면서 모니터링 할 수 있는 컨트롤 장치; 및 (d) 상기 원통형 반응기를 회전시킬 수 있는 구동장치를 포함하는 플라스틱 광섬유용 모재의 제조 장치에 관한 것이다.

#### 발명의 구성 및 작용

이하에서 하기에 첨부되는 도면 및 실시예를 참조하여 본 발명을 보다 상세하게 설명한다.

본 발명은 처녀 모재의 중심에 형성된 중공으로부터 굴절율이 높은 첨가제를 진입 확산(in-diffusion 또는 ingress)시켜 반경 방향으로 변화되는 굴절율을 가지는 모재를 제조함을 특징으로 한다. 이는 종래 기술로 알려진 플라스틱 광섬유용 모재의 제조방법에서 굴절율이 높은 첨가제의 추출 확산(out-diffusion 또는 egress)을 이용하는 것과는 다른 개념이다.

이하에서 본 발명에 의한 플라스틱 광섬유용 모재의 제조방법을 각 단계별로 상세하게 설명한다.

#### 처녀 모재의 제조

본 발명에서 처녀 모재(virgin preform)는 첨가제의 진입 확산이 적용되기 이전의 모재를 지칭하는 것으로, 비정질의 투과성 고분자만으로 이루어져 있어 반경방향으로 굴절율이 일정한 것이 일반적이나, 그 제조 목적에 따라서 미리 첨가제가 첨가되는 것도 가능하다.

상기 처녀 모재는 대표적으로, 다음의 두 가지 방법에 의해 제조될 수 있다. 첫째는 비정질(amorphous)의 고분자 재료를 원통형 반응기 내로 중공이 형성되는 방식으로 압출하여 제조하는 것이다. 이때 중공이 모재의 중심에 일정하게 위치하도록 하기 위해서는 회전하면서 압출하는 것이 좋다. 두 번째로는 처녀 모재의 재료가 되는 한 가지 또는 그 이상의 모노머를 원통형 반응기 내에 채우고 종래에 알려진 중합방법으로 회전하에서 열중합 및/또는 광중합하는 방법으로 중공이 형성된 처녀 모재를 제조하는 것이다. 이를 위하여 단량체에 광중합 개시제 및/또는 열중합 개시제 그리고 분자량 조절제가 첨가될 수 있다. 상기에서 예시된 방법 이외에도 종래 기술로 알려진 다양한 방법이 적용가능하다.

본 발명에서는 원통형 반응기 내에 처녀 모재를 형성시켜 추후 확산 매질에서의 고분자의 용해 및 팽윤이 중공 부위에서만 발생하도록 하였다. 이러한 목적을 위해서 반응기는 도 1에서 나타난 바와 같이 중심에 구멍(11)이 뚫려있는 상부 뚜껑(12), 원통(13), 하부마개(14)의 구조로 조립 및 탈착이 가능한 구조를 가지는 것이 바람직하다.

반응기의 재질은 내용물을 오염시키지 않고 열과 압력에 안정적인 종래에 알려진 모든 재료가 사용이 가능하며, 일반적으로는 서스, 알루미늄과 같은 메탈 재질이나 이에 크롬, 니켈 등으로 도금한 재질을 사용하는 것이 가능하다. 광중합이 행해지는 경우에는 유리, 석영과 같은 UV를 투과할 수 있는 투명한 재질을 사용하여 형성된다.

처녀 모재는 폴리카보네이트, 폴리스티렌, 폴리메타크릴레이트, 폴리메틸메타크릴레이트, 테플론 AF, 또는 사이톱(C ytop)과 같은 투과성이 좋은 비정질 고분자로 형성하는 것이 바람직하다. 보다 구체적으로는 메틸메타크릴레이트, 벤질메타크릴레이트, 페닐메타크릴레이트, 1-메틸시클로헥실메타크릴레이트, 시클로헥실메타크릴레이트, 클로로벤질메타크릴레이트, 1-페닐에틸메타크릴레이트, 1,2-디페닐에틸메타크릴레이트, 디페닐메틸메타크릴레이트, 퍼퓨릴메타크릴레이트, 1-페닐시클로헥실메타크릴레이트, 펜타클로로페닐메타크릴레이트, 펜타브로모페닐메타크릴레이트, 스티렌, TFEMA(2,2,2-트리플루오로에틸메타크릴레이트), TFPMA(2,2,3,3-테트라플루오로프로필메타크릴레이트), PFPMA(2,2,3,3,3-펜타플루오로프로필메타크릴레이트), HFIPMA(1,1,1,3,3,3-헥사플루오로이소프로필메타크릴레이트), HFBM

(2,2,3,4,4,4-헥사플루오로부틸메타크릴레이트), HFBMA(2,2,3,3,4,4,4-헵타플루오

로부틸메타크릴레이트), PFOM(1H,1H-퍼플루오로-n-옥틸메타크릴레이트) 등의 단량체로 이루어진 단일 또는 공중합체를 들 수 있으나, 이에 한정되지 않고 종래에 광학 재료로 사용할 수 있는 것으로 알려진 것은 어느 것이나 사용할 수 있다.

처리 모재의 제조시 사용되는 광중합 개시제로는, 구체적으로 4-(파라-토릴사이오)벤조페논, 4,4-비스(디메틸아미노)벤조페논, 2-메틸-4-(메틸사이오)-2-몰포리노-프로피오페논, 1-하이드록시-사이클로헥실-페닐-케톤,

2-하이드록시-2-메틸-1-페닐-프로판-1-온, 벤조페논, 1-[4-(2-하이드록시에톡시)-

페닐]-2-하이드록시-2-메틸-1-프로판-1-온, 2-벤질-2-메틸아미노-1-(4-몰포리노페

닐)-부타논-1, 2,2-디메톡시-1,2-디페닐에탄-1-온, 비스(2,4,6-트리메틸벤조일)-페닐포스핀옥사이드, 2-메틸-1[4-(메틸사이오)페닐]-2-몰포리노프로판-1-온, 비스(에타.5-2,4-사이클로펜타디엔-1-일)-비스(2,6-디플루오로-3-(1H-파이로-1-일)-페닐) 티타늄 등을 예로 들 수 있으나, 이에 한정되지 않는다.

처리 모재의 중합시 사용되는 열중합 개시제로는, 구체적으로

2,2-아조비스(이소부티로니트릴), 1,1-아조비스(사이클로헥산카르보니트릴),

2,2-아조비스(2,4-디메틸발레로니트릴), 2,2-아조비스(메틸부티로니트릴), 디-

tert-부틸 페록사이드, 라우로일 페록사이드, 벤조일 페록사이드, tert-부틸 페록사이드, 아조-tert-부탄, 아조-비스-이소프로필, 아조-노르말-부탄, 디-tert-부틸 페록사이드 등을 예로 들 수 있으나, 이에 한정되지 않는다.

처리 모재의 중합시 사용되는 분자량조절제(chain transfer agent)로는 노르말-부틸-메캅탄, 라우리 메캅탄, 옥틸 메캅탄, 도데실 메캅탄, 1-부탄사이올 등을 들 수 있으나, 이에 한정되지 않는다.

본 발명에 사용되는 처리 모재의 분자량은 플라스틱 광섬유로 제조된 후에도 일정한 기계적 물성을 유지할 수 있을 정도로 일정 수준 이상이며, 또한 연신이 가능하도록 일정 수준 이하여야 하는데, 이를 만족시키는 분자량 범위는 일반적으로 대략 중량 평균 분자량 기준으로 10,000 ~ 200,000이다.

#### 확산 매질로의 담금

다음으로 상기와 같이 처리 모재가 형성된 원통형 반응기를 확산 매질로 담구어 처리 모재의 중공 속으로 확산매질이 유입되도록 한다.

이때 확산 매질로는 처리 모재의 고분자 물질에 용매(solvent) 또는 비용매(non-solvent)인 물질을 사용하거나, 이들을 혼합하여 사용할 수 있다. 고분자 물질에 용매인 물질을 사용하는 경우 고분자가 용해되고, 비용매인 물질을 사용하는 경우에는 고분자가 팽윤된다. 고분자 물질을 용해 또는 팽윤시키기 위해서는 확산 매질로 초임계 유체를 사용하는 것이 효과적이다. 초임계 유체를 사용하는 경우 고분자의 용해, 팽윤이 효율적으로 이루어져 짧은 시간내에 첨가제의 확산을 완료할 수 있고, 또한 통상적으로는 확산이 어려운 첨가제를 사용하는 경우에도 초임계 유체 내에서는 확산이 용이하게 이루어진다는 장점이 있다. 그러나 상기와 같은 초임계 조건으로만 한정되지 않고, 초임계 조건에 근접하는 조건을 가지는 액상 또는 기상의 유체를 확산 매질로 사용할 수 있으며, 또한 확산 매질의 상이 변화되도록 온도 및 압력 조건을 변화시키면서 첨가제의 확산을 진행시킬 수 있다. 특히 확산 매질을 액상에서 기상으로 바꾸고자 할 때, 초임계상을 거치게 되면 급격한 상의 변화가 없으므로 모재의 상세구조(morphology)의 안정성을 유지하는데 유리한 점이 있다. 이는 첨가제의 확산 양상을 변화시켜 바람직한 굴절을 분포를 유도하기 위한 것으로, 하기에서 다시 한번 설명된다.

본 발명에서 사용되는 확산 매질의 구체적인 예로서는  $\text{CO}_2$ ,  $\text{SF}_6$ ,  $\text{C}_2\text{H}_6$ ,  $\text{CCl}_3\text{F}$ ,  $\text{CClF}_3$ ,  $\text{CHF}_3$ , 이소프로판올 등의 초임계 유체를 사용할 수 있으나 이에 한정되지 않는다. 보다 바람직하게는 초임계 이산화탄소(supercritical  $\text{CO}_2$ )를 사용한다. 초임계 이산화탄소는 환경 친화적이고, 초임계 조건이 상대적으로 어렵지 않으며, 대부분의 유기물질을 잘 용해시키고, 대부분의 비정질 고분자를 팽윤시키므로 확산 매질로 쓰기에 유리하다. 이산화탄소의 임계 온도 및 압력은 도 2의 이산화탄소 상평형도에서 보는 바와 같이 각각  $31.1^\circ\text{C}$  및  $72.0\text{ atm}$ 인데, 본 발명에서 확산 매질로 적용되기에 유용한 이산화탄소의 온도 및 압력 조건은 대략적으로  $10\sim 60^\circ\text{C}$  및  $50\sim 1000\text{ atm}$ 으로서, 상기에서 언급된 바와 같이 초임계 조건 뿐만 아니라, 이에 근접하는 범위의 기상 및 액상 이산화탄소도 확산매질로 적용 가능하다.

그 외에 일반적인 초임계 유체의 기초적인 성질 및 응용에 대해서는

Supercritical Fluids Fundamentals and Applications, Erdogan Kiran et al., (Kumer Academic Publishers)를 참조할 수 있다.

확산 매질에 혼합되는 첨가제로는 처너 모재를 구성하는 고분자와는 다른 굴절률을 가지며 확산 매질에 상용성이 있는 어떠한 물질도 사용가능하며, 보다 구체적으로는 1,3,5-트리브로모벤젠(1,3,5-tribromobenzene), 1,2,4,5-테트라브로모벤젠(1,2,4,5-tetrabromobenzene) 벤질부틸프탈레이트(benzylbutylphthalate), 디페닐설파이드(diphenyl sulfide(DS)), 벤질 살리실레이트(Benzyl salicylate), 1,4-디브로모나프탈렌(1,4-dibromonaphthalene), 1-브로모나프탈렌(1-bromonaphthalene), 트리페닐 포스페이트(triphenyl phosphate) 등을 예로 들 수 있으나 이에 한정되지는 않는다.

확산매질에 용해될 수 있는 첨가제의 최대 농도는 첨가제의 종류, 확산매질의 종류, 온도 및 압력에 의존하는데, 일반적으로 첨가제는 액상이므로 챔버 내에서 응축되지 않고 균일하게 처너모재에 진입확산 되기 위해서는 공정 조건 상에서 확산매질에 용해 가능한 최대농도 이하의 조건으로 투입하는 것이 바람직하다.

### 처너 모재로의 첨가제의 확산

처너 모재가 형성된 원통형 반응기가 확산 매질 속에 잠기게 되면, 확산 매질이 처너 모재의 중공으로 유입되고, 이에 따라 처너 모재의 중공 표면에서부터 확산 매질에 의해 처너 모재를 형성하는 고분자가 팽윤 또는 용해되면 첨가제를 포함한 확산 매질이 빠른 속도로 고분자로 확산되면서 첨가제의 농도가 반경방향을 따라서 파라볼릭하게 증가하게 된다. 따라서 첨가제의 굴절률이 고분자보다 높으므로 굴절률 분포는 모재의 중심에서는 높고 외각으로 갈수록 낮아지는 형태를 가지게 된다. 이때 확산이 일반적으로 잘 알려진 픽스 법칙(Fick's law)을 따르게 되면 첨가제 농도분포가 도 3a와 같은 형태가 되어 에러함수(error function)의 적분형태의 굴절률 분포를 가지게 되기 때문에 외각의 굴절률 분포가 천천히 증가하는 형태가 된다(Eq.(2) of A. Friedman and G. Rossi, *Macromolecules*, vol.30, pp.153-154). 하지만 이와는 달리 Case II diffusion(참고문헌 N. I. Thomas and A. H. Windle, *Polymer*, vol.23, p.529, 1982)이라 불리우는 현상에 따른 확산의 경우 예리한 확산 전면(sharp diffusion front)이 형성되어 첨가제 농도 분포가 도 3b와 같은 형태가 된다. 즉, 시간이 지남에 따라 처너모재의 중심으로부터 외각방향으로 확산매질이 처너모재를 점진적으로 팽윤시키면서 이와 함께 굴절률이 높은 첨가제가 진입해 들어가면서 GI형 굴절률분포가 생성되게 되는데 이때 처너모재의 최외각부분까지 진입확산을 시키지 않고 시간을 조절하여 외각의 일정부분에는 확산이 일어나지 않도록 조절을 하면 클래드부를 따로 제조하지 않고도 곧바로 POF로 제조할 수 있는 모재를 제조하게 되는 장점이 있다. 모드분산이 적은 GI형 굴절률 분포를 만들기 위해서는 도 3b의 형태가 되도록 유도하는 것이 더 바람직하다.

첨가제의 확산 중 필히 발생하게 되는 처너 모재의 모양 불안정

(dimensional instability)을 해결하기 위해서는 원통형 반응기를 회전시키는 것이 바람직하다. 이때 그 회전속도는 10 내지 10,000rpm의 범위로 한다. 회전시 발생되는 원심력에 의해 중공이 일정하게 유지되어 모재의 형태가 균일하게 유지된다.

초임계 이산화탄소 분위기에서의 PMMA의 팽윤 중 모양유지에 관한 내용은 참고문헌

(Lev N. Nikitin, et al., *macromolecule*, vol.35, pp.934-940, 2002)을 참조할 수 있다.

반응기를 회전시킴에 있어서, 양호한 굴절률 분포를 유도하기 위해서 반응기의 회전속도에 다양한 변화를 줄 수 있는데, 단순한 회전 및 정지의 반복뿐만 아니라 진폭과 주기를 달리하는 삼각함수와 같이 변화하는 속도함수를 가지도록 할 수 있다. 그 이외에도 챔버 내의 온도와 압력을 변화시켜 주기함수 또는 비 주기함수를 따르도록 조절하는 방법에 의해서도 굴절률 분포에 변화를 주는 것이 가능하다. 챔버내의 온도와 압력을 변화하는데 있어서도 단순한 온도 및 압력의 상승뿐 아니라 진폭과 주기를 달리하는 삼각함수와 같이 변화하는 함수를 가지도록 할 수 있다.

### 확산 매질의 제거

확산이 완료된 이후에 처너 모재로부터 확산 매질을 제거한다. 확산 매질을 제거하는 과정은 온도와 압력 조건을 서서히 낮추면서 확산 매질을 방출함으로써 가능한데, 이때 모재에 버블이 형성되거나 손상되는 현상이 없도록 온도와 압력의 하강속도를 조절하여야 한다. 방출 시 온도와 압력의 하강 속도는 사용되는 확산 매질의 종류에 따라서 달라진다. 방출이 완료된 후 제조 목적에 따라 진공설비가 갖추어진 오븐 내에서 확산 매질을 완전히 제거해 주는 것도 가능하다.

상기와 같이 확산 매질이 완전히 제거된 다음에는 반응기로부터 모재를 분리하여 본 발명에 의해 플라스틱 광섬유용 모재의 제조를 완결한다.

본 발명에 따라 제조되는 플라스틱 광섬유용 모재는 일반적으로 중합반응을 위한 열전달을 원활하게 하기 위해 모재의 반지름을 1~10cm 정도로 하는 것이 적당하며, 중공의 반지름은 모재의 반지름의 20% 이하로 하는 것이 적당하다. 또한 모재의 길이는 통상적인 열 연신(thermal drawing)공정에 적합하도록 약 100 cm 이내로 하는 것이 적당하다.



다.

본 발명에 의해 제조되는 플라스틱 광섬유용 모재는 열 연신(thermal

drawing)의 과정을 거쳐 원하는 직경의 굴절을 분포형 플라스틱 광섬유로 변환시켜 사용한다. 열 연신중 모재의 중공이 메워지게 하기 위하여 모재를 잡는 상부는 모재의 중공에 1 atm 이하의 저압을 걸어줄 수 있다.

본 발명에 따른 플라스틱 광섬유의 제조방법을 실행하기 위한 제조장치로서, 구체적으로는 도 4와 같은 구조를 가지는 장치를 사용할 수 있다. 도 4에 표시된 모재 제조장치는 압력 및 온도 조절 장치(2, 3); 이를 모니터링 할 수 있는 컨트롤 장치(4); 확산 매질과 첨가제를 혼합하여 투입할 수 있는 투입장치(5); 처너 모재가 제조된 반응기(6)가 탈착 가능하게 고정되는 채임버(1); 및 반응기를 회전시킬 수 있는 구동축(7)으로 이루어진다.

하기에서 본 발명을 실시예에 의하여 보다 구체적으로 설명하고자 하나, 하기의 실시예는 본 발명을 예시하기 위한 것으로 본 발명을 제한하고자 하는 것은 아니다.

실시예에서 사용된 모재제조장치는 도 4와 같은 구조의 것을 사용하였고, 처너 모재는 도 1과 같은 형태를 가진 원통형 반응기 내에서 형성되었는데, 그 내경이 30mm, 길이가 150 mm였다. 확산 매질이 드나들 수 있는 반응기 두경의 구멍은 직경이 5 mm였다. 실시예에서 원통형 반응기 내의 처너 모재는 모두 MMA를 열개시제 AIBN 0.05 중량%, 연쇄이동제 n-BuSH 0.2 중량%로 70℃에서 24 시간 동안, 90℃에서 12 시간동안 1,000rpm의 속도로 회전 하면서 중합하였다. 중합 중 분위기는 99.999 % 아르곤으로 하였고, 처너 모재의 중공의 직경은 5 mm였다. 중합된 처너 모재 PMMA의 굴절률은 1.49였다. 확산 매질로는 이산화탄소를 사용하였고 실시예에 구체적으로 나타낸 바와 같이 액상, 기상, 초임제상의 여러 가지 상을 나타내도록 온도와 압력을 조절하였다. 첨가제로 굴절률 1.574의 1-브로모나프탈렌(BN)을 사용하였다. 처너 모재가 형성된 반응기를 모재 제조장치내에 장착한 후, 진공라인을 연결하여 6시간동안 모재 제조장치 내부를 진공으로 한 후, 실험을 실시하였다. 습득된 모재는 중공이 있으므로 열연신중 중공내부의 압력을 0.2 atm을 하여 직경 0.75 mm의 플라스틱 광섬유로 열연신한 후, 650 nm 펄스 레이저(pulse laser)를 광원으로 사용하여 펄스 브로드닝(pulse broadening)법으로 50 m 지점에서의 대역폭을 측정하였다. 입력 펄스의 NA는 0.2로 하였다. 펄스 브로드닝 법에 의한 대역폭 측정에 관한 자세한 내용은 R. Olshansky and D. R. Keck, Appl. Optics, vol. 15, pp. 483-491, 1976을 참조할 수 있다.

#### 실시예 1:

반응기를 600rpm으로 회전 하면서 이산화탄소와 BN (5/1 (v/v))의 혼합 매질을 10 atm/min의 속도로 주입하여 채임버 내의 압력을 90 atm으로 올렸다. 이때 채임버 내부 온도는 40℃가 되도록 유지하였다. 90 atm, 40℃, 600 rpm의 조건을 1시간동안 유지한 후, -10 atm/min의 속도로 60 atm까지 압력을 낮춘 후, -1 atm/min의 속도로 1 atm까지 압력을 낮추어 모재를 제조하였다. 제조된 POF의 대역폭은 2.1 Gbps@50m였다.

#### 실시예 2:

반응기를 600 rpm으로 회전 하면서 이산화탄소와 BN (5/1 (v/v))의 혼합 매질을 10 atm/min의 속도로 주입하여 채임버의 압력을 90 atm으로 올렸다. 이때 채임버 내부 온도는 40℃가 되도록 유지하였다. 90 atm, 40℃, 600 rpm의 조건을 0.5시간동안 유지한 후, 온도를 1℃/min의 속도로 올려서 70℃가 되게 하였다. 90 atm, 70℃, 600 rpm의 조건을 0.5 시간동안 유지한 후, -10 atm/min의 속도로 60 atm까지 압력을 낮추고, 다시 -1 atm/min의 속도로 1 atm까지 압력을 낮추었고 그런 다음 온도를 1℃/min속도로 30℃까지 낮추어 모재를 제조하였다. 제조된 광섬유의 대역폭은 1.0 Gbps@50m였다.

#### 실시예 3:

반응기를 600 rpm으로 회전 하면서 이산화탄소와 BN (5/1 (v/v))의 혼합 매질을 10 atm/min의 속도로 주입하여 채임버의 압력을 90 atm으로 올렸다. 이때 채임버 내부 온도는 10℃가 되도록 유지하였다. 90 atm, 10℃, 600 rpm의 조건을 1 시간동안 유지한 후, 온도를 1℃/min의 속도로 올려서 40℃가 되게 하였다. 90 atm, 40℃, 600 rpm의 조건을 1 시간동안 유지한 후, -10atm/min의 속도로 60 atm까지 압력을 낮추고, 다시 -1 atm/min의 속도로 1 atm까지 압력을 낮추어 모재를 제조하였다. 제조된 광섬유 대역폭은 2.5 Gbps@50m였다.

#### 발명의 효과

본 발명의 방법에 의해 플라스틱 광섬유를 제조하는 경우 확산의 진행 전면에 의해 클래드와 코어를 한꺼번에 제조할 수 있고, 확산 매질과 용매와의 용해도 제한이 없이 빠른 시간내에 우수한 품질의 GI(Graded-Index) 플라스틱 광섬

유용 모재를 제조할 수 있다.

(57) 청구의 범위

청구항 1.

(a) 원통형 반응기 내부에 중공이 형성된 처너 모재를 제조하는 단계;

(b) 처너 모재가 형성된 원통형 반응기를 처너 모재와 다른 물질들을 가지는 첨가제를 혼합한 확산 매질 속에 담그는 단계;

(c) 모재의 중공 표면으로부터 확산 매질로 처너 모재를 팽윤 또는 용해시켜 첨가제를 모재 외각방향으로 진입 확산시키는 단계; 및

(d) 모재에 버블형성이나 손상이 없도록 확산 매질을 제거하는 단계로 이루어지는 플라스틱 광섬유용 모재의 제조 방법.

청구항 2.

제 1항에 있어서, 상기 중공의 직경이 처너 모재의 직경의 20% 이하인 것을 특징으로 하는 플라스틱 광섬유용 모재의 제조방법.

청구항 3.

제 1항에 있어서, 상기 처너 모재가 비정질의 투과성 고분자로 이루어지는 것을 특징으로 하는 플라스틱 광섬유용 모재의 제조 방법.

청구항 4.

제 1항에 있어서, 상기 처너 모재가 폴리카보네이트, 폴리스티렌, 폴리메타크릴레이트, 폴리메틸메타크릴레이트, 테플론 AF, 또는 사이톱(Cytop)으로 이루어지는 것을 특징으로 하는 플라스틱 광섬유용 모재의 제조 방법.

청구항 5.

제 1항에 있어서, 처너 모재의 재질로서 메틸메타크릴레이트, 벤질메타크릴레이트, 페닐메타크릴레이트, 1-메틸시클로헥실메타크릴레이트, 시클로헥실메타크릴레이트, 클로로벤질메타크릴레이트, 1-페닐에틸메타크릴레이트, 1,2-디페닐에틸메타크릴레이트, 디페닐메틸메타크릴레이트, 퍼플루오로메타크릴레이트, 1-페닐시클로헥실메타크릴레이트, 펜타클로로페닐메타크릴레이트, 펜타브로모페닐메타크릴레이트, 스티렌, TFEMA(2,2,2-트리플루오로에틸메타크릴레이트), TFPMA(2,2,3,3-트리플루오로프로필메타크릴레이트), PFPMA(2,2,3,3,3-펜타플루오로프로필메타크릴레이트), HFIPMA(1,1,1,3,3,3-헥사플루오로이소메타크릴레이트), HFBM(2,2,3,4,4,4-헥사플루오로부틸메타크릴레이트), HFBMA(2,2,3,3,4,4,4-헥사플루오로부틸메타크릴레이트) 및 PFOM(1H,1H-퍼플루오로-n-옥틸메타크릴레이트)로 이루어진 군으로부터 한가지 이상 선택되어 중합된 것을 특징으로 하는 플라스틱 광섬유용 모재의 제조방법.

청구항 6.

제 1항에 있어서, 상기 확산 매질로서 고분자 재료에 대해 용매 또는 비용매인 물질을 사용하거나, 또는 그 혼합물을 사용하는 것을 특징으로 하는 플라스틱 광섬유용 모재의 제조 방법.

청구항 7.

제 1항에 있어서, 상기 확산 매질이 초임계상(supercritical phase)이거나, 또는 이에 근접하는 액상(liquid phase) 또는 기상(vapor phase)인 것을 특징으로 하는 플라스틱 광섬유용 모재의 제조 방법.

청구항 8.

제 1항에 있어서, 상기 (c)단계에서 확산 매질의 상이 변화되도록 확산 매질의 온도 및 압력 조건이 변화되는 것을 특징으로 하는 플라스틱 광섬유용 모재의 제조 방법.

청구항 9.

제 1항에 있어서, 상기 확산 매질로서 CO<sub>2</sub>, SF<sub>6</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>, CCl<sub>3</sub>F, CClF<sub>3</sub>, CHF<sub>3</sub>, 또는 이소프로판올의 초임계 유체를 사용하는 것을 특징으로 하는 플라스틱 광섬유용 모재의 제조 방법.

청구항 10.

제 1항에 있어서, 상기 첨가제가 1,3,5-트리브로모벤젠(1,3,5-tribromobenzene)인 것을 특징으로 하는 플라스틱 광섬유용 모재의 제조 방법.

tribromobenzene), 1,2,4,5-테트라브로모벤젠(1,2,4,5-tetrabromobenzene), 벤질부틸프탈레이트(benzylbutylphthalate), 디페닐설파이드(diphenylsulfide(DS)), 벤질 살리실레이트(Benzyl salicylate), 1,4-디브로모나프탈렌(1,4-dibromonaphthalene), 1-브로모나프탈렌(1-bromonaphthalene) 및 트리페닐 포스페이트(triphenyl phosphate)로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상의 물질인 것을 특징으로 하는 플라스틱 광섬유용 소재의 제조방법.

#### 청구항 11.

제 1항에 있어서, 상기 (c) 단계에서 상기 반응기를 정속회전 또는 변속 회전시키는 것을 특징으로 하는 플라스틱 광섬유용 소재의 제조방법.

#### 청구항 12.

제 1항에 있어서, 상기 (c)단계에서 상기 확산 매체의 온도 및 압력 조건이 주기, 위상 및 진폭이 변화하는 특정한 형태의 함수를 따르도록 변화시켜 굴절율을 변화시키는 것을 특징으로 하는 플라스틱 광섬유용 소재의 제조방법.

#### 청구항 13.

제 1항에 방법에 의해 제조된 플라스틱 광섬유용 소재.

#### 청구항 14.

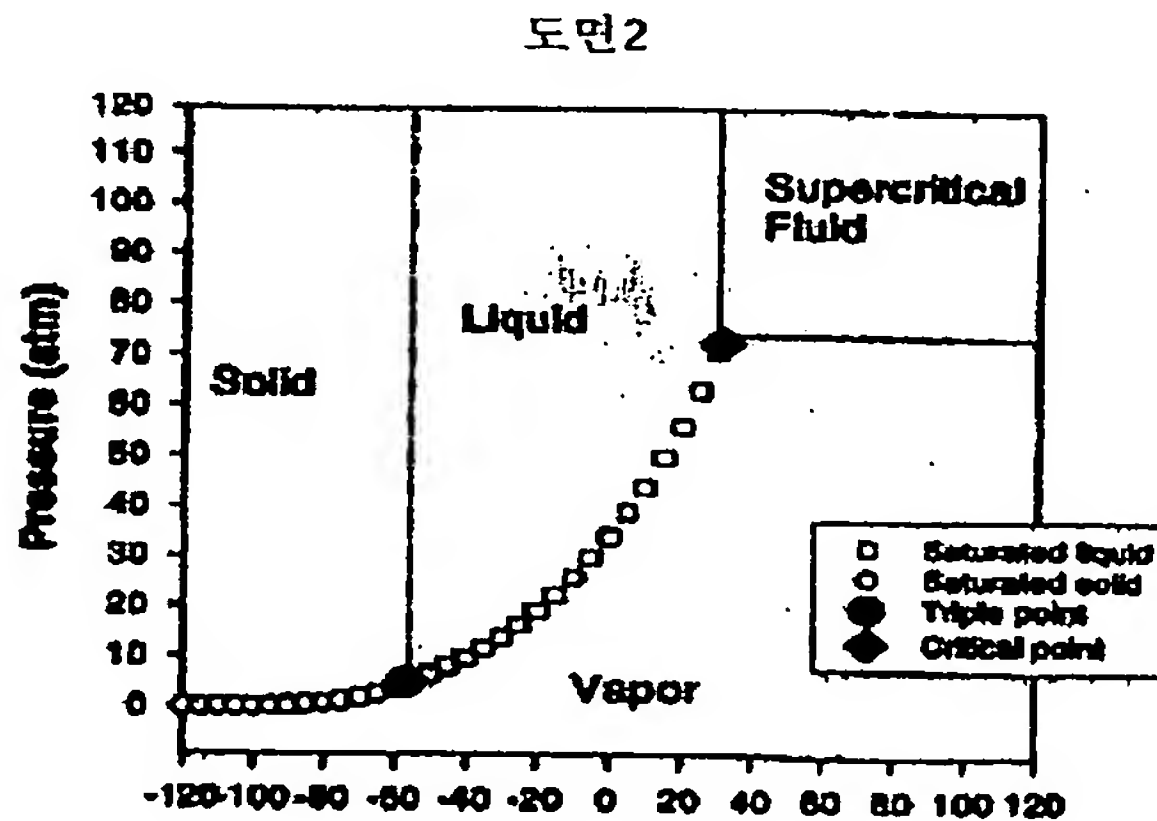
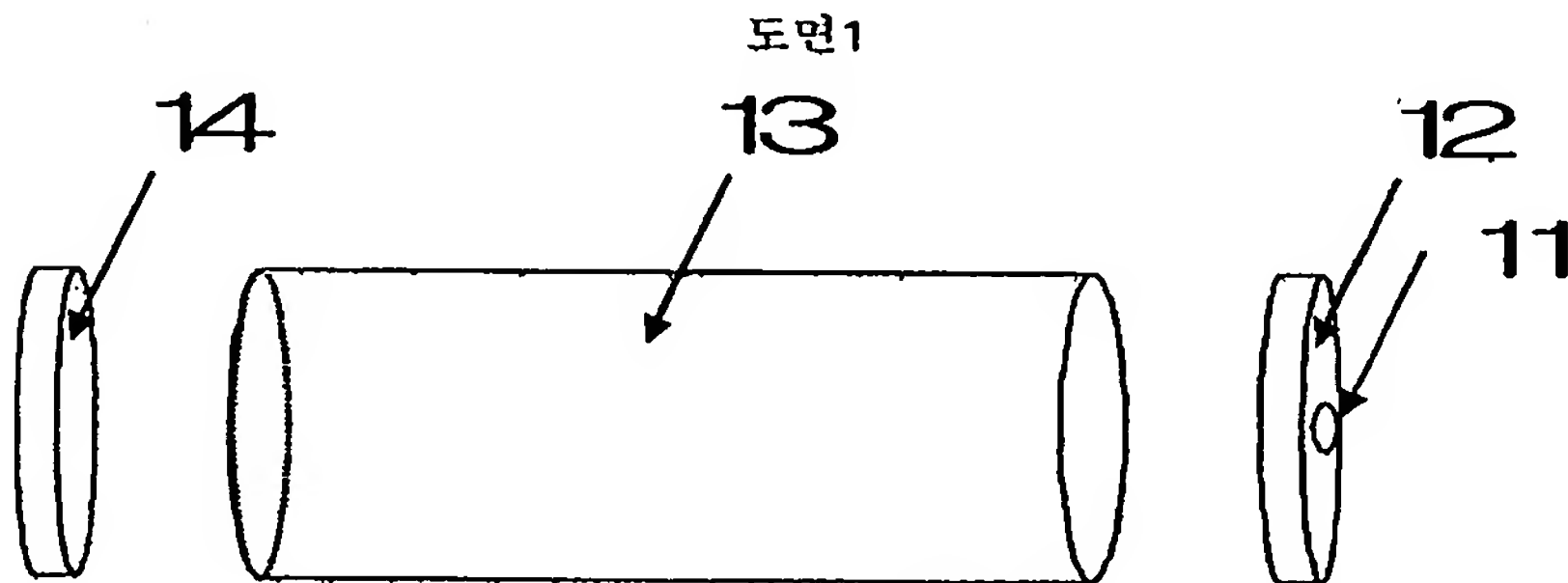
(a) 원통형 반응기가 장착되는 채임버;

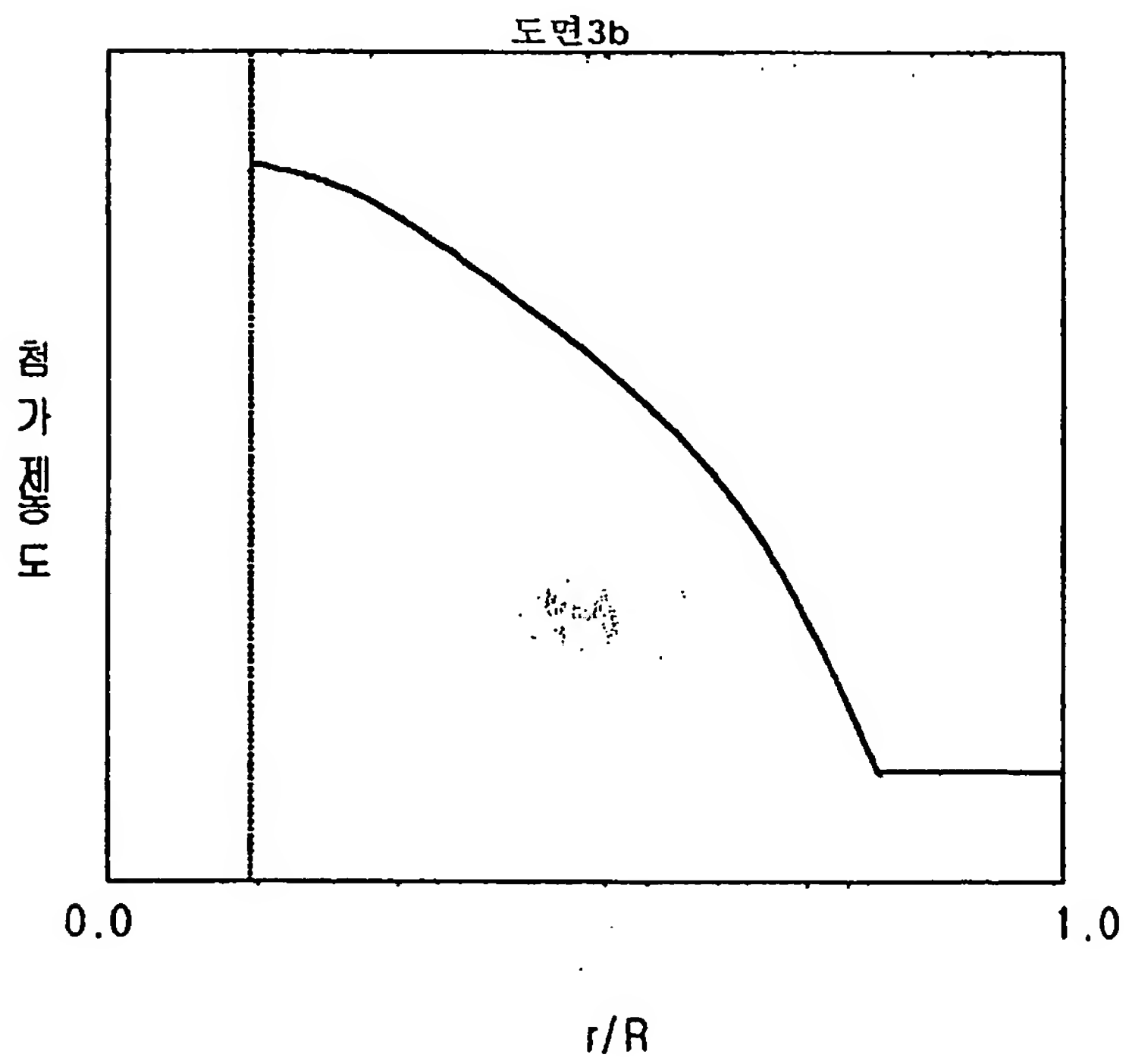
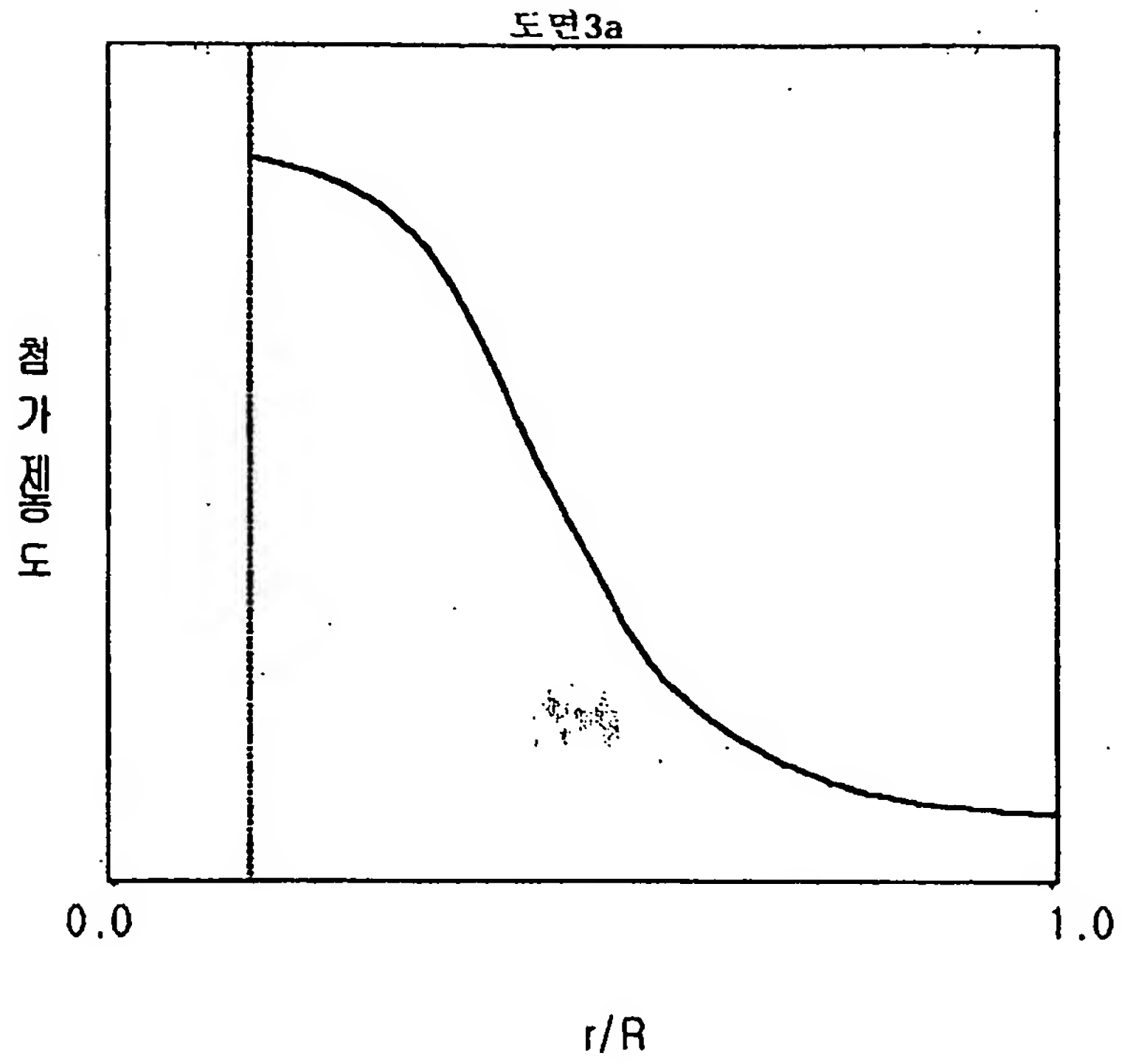
(b) 확산 매질과 첨가제를 혼합하여 채임버 내로 투입할 수 있는 투입장치;

(c) 채임버 내의 압력 및 온도를 조절하면서 모니터링 할 수 있는 컨트롤 장치; 및

(d) 상기 원통형 반응기를 회전 시킬 수 있는 구동장치를 포함하는 플라스틱 광섬유용 소재의 제조장치.

도면







도면4

